
IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Mamoru Yasui et al.

Attorney Docket No.: TKMTP135

Application No.: 10/585,687

Examiner: To Be Assigned

Filed: January 13, 2005

Group: 1752

Title: ALIPHATIC POLYESTER RESIN
COMPOSITIONS, MOLDED ARTICLES OF
ALIPHATIC POLYESTER RESIN AND
METHOD OF PRODUCING SAME

CERTIFICATE OF EXPRESS MAILING

I hereby certify that this paper and the documents and/or fees referred to as attached therein are being deposited with the United States Postal Service on March 23, 2007 in an envelope as "Express Mail Post Office to Addressee" service under 37 CFR §1.10, Mailing Label Number EV892958438US, addressed to the Commissioner for Patents, Alexandria, VA 22313-1450.

Juan Petris




TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313-1450

Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of priority document Japan patent application No. 2004-011308 filed on January 20, 2004. Please file this document in the subject application.

Respectfully submitted,
BEYER WEAVER LLP



Keiichi Nishimura
Registration No. 29,093

P.O. Box 70250
Oakland, California 94612-0250
(510) 663-1100

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 1月20日

出願番号
Application Number: 特願2004-011308

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
country code and number
of your priority application,
used for filing abroad
under the Paris Convention, is

J P 2004-011308

願人
Applicant(s):

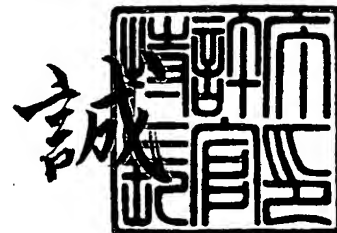
竹本油脂株式会社
トヨタ自動車株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2006年 5月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

中嶋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0401031
【提出日】 平成16年 1月20日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 B29K 67:00
C08J 5/00
C08L 67/00

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内
【氏名】 保居 守

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号 竹本油脂株式会社内
【氏名】 尾▲崎▼ 龍彦

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 金森 健志

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 堀部 泰正

【発明者】
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内
【氏名】 奥山 久嗣

【特許出願人】
【識別番号】 000210654
【住所又は居所】 愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号
【氏名又は名称】 竹本油脂株式会社
【代表者】 竹本 ▲泰▼一

【特許出願人】
【識別番号】 000003207
【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社
【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】
【識別番号】 100081798
【住所又は居所】 愛知県名古屋市中区上前津 2 丁目 8 番 1 4 号 矢頭ビル 7 階
【弁理士】
【氏名又は名称】 入山 宏正
【電話番号】 052-323-7112

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 007043
【納付金額】 21,000円

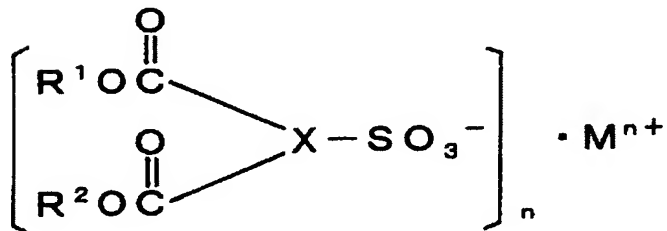
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物において、結晶核剤として少なくとも下記の化 1 で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成ることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【化 1】



(化 1 において、

X: ベンゼンから 3 個の水素原子を除いた残基

R¹, R²: 炭素数 1~6 の炭化水素基

M: アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子

n: 1 又は 2 であって、M がアルカリ金属原子の場合は n = 1、M がアルカリ土類金属原子の場合は n = 2)

【請求項 2】

脂肪族ポリエステル樹脂 100 重量部当たり、化 1 で示される芳香族スルホン酸塩を 0.0001~10 重量部の割合で含有する請求項 1 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 3】

化 1 で示される芳香族スルホン酸塩が、化 1 中の M がアルカリ土類金属原子である場合のものである請求項 1 又は 2 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 4】

アルカリ土類金属原子が、バリウム原子である請求項 3 記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 5】

示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が 100~150℃ 且つ結晶化熱量が 20 J/g 以上である請求項 1~4 のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 6】

脂肪族ポリエステル樹脂が、分子中にエステル結合形成性の官能基を 2 個以上有する脂肪族化合物から形成された構成単位を全構成単位中に 60 モル% 以上有するものである請求項 1~5 のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 7】

脂肪族ポリエステル樹脂が、ポリ乳酸樹脂、ポリ乳酸系樹脂及びこれらの混合物から選ばれるものである請求項 1~6 のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1~7 のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融成形して得られる脂肪族ポリエステル樹脂成形体。

【請求項 9】

示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が 30% 以上且つ相対結晶化度が 80% 以上である請求項 8 記載の脂肪族ポリエステル樹脂成形体。

【請求項 10】

請求項 1~7 のいずれか一つの項記載の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融し、示差

走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法に関する。近年、自然環境保護の見地から、自然環境中で分解する生分解性樹脂及びその成形体が求められ、なかでもポリ乳酸樹脂に代表される脂肪族ポリエステル樹脂及びその成形体が注目されている。しかし、脂肪族ポリエステル樹脂の多くは、本質的には結晶性樹脂であるが、結晶化が遅く、実際の成形では非晶性樹脂に近い挙動を示し、成形性や得られる成形体の物性に多くの難点を有する。かかる難点を改善するため、脂肪族ポリエステル樹脂は一般に、これに結晶核剤、更に要すれば合目的に他の添加剤を加えた脂肪族ポリエステル樹脂組成物として調製され、成形に供されている。本発明は、かかる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及び脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びに脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、前記のような脂肪族ポリエステル樹脂組成物としては、脂肪族ポリエステル樹脂に、結晶核剤として、1) 脂肪族カルボン酸アミド類、脂肪族ビスカルボン酸アミド類、N-置換脂肪族カルボン酸ビスアミド類及びN-置換尿素類から選ばれるところの融点が40～300℃の化合物（例えば特許文献1参照）、2) トリメシン酸トリス（t-ブチルアミド）、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸ジアニリド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジシクロヘキシルアミド、N, N'-ジベンゾイル-1, 4-ジアミノシクロヘキサン、N, N'-ジシクロヘキサンカルボニル-1, 5-ジアミノナフタレン等の芳香族アミド化合物（例えば特許文献2参照）、3) 融点又は軟化点が80～300℃であり且つ所定の溶融エントロピーを有する有機化合物（例えば特許文献3参照）、4) リン酸エステル金属塩及び塩基性無機アルミニウム化合物（例えば特許文献4参照）、5) p-トルエンスルホン酸及びその金属塩（例えば特許文献5及び6参照）、6) スルホイソフタル酸ナトリウム（例えば特許文献7参照）、7) タルク等の無機粒子（例えば特許文献8参照）等を含有させたものが知られている。

【0003】

ところが、かかる従来の脂肪族ポリエステル樹脂組成物には、依然として結晶化が遅く、そのため比較的高温で長時間の成形を必要とし、それでもなお離型時に成形体の変形を起こし易く、また得られる成形体が物性に劣るという問題がある。

【特許文献1】特開平9-278991号公報

【特許文献2】特開平10-87975号公報

【特許文献3】特開平11-5849号公報

【特許文献4】特開2003-192883号公報

【特許文献5】特開平8-120165号公報

【特許文献6】特開平11-240962号公報

【特許文献7】特開2003-240962号公報

【特許文献8】特開平8-3432号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明が解決しようとする課題は、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、離型時に変形を起こすことなく優れた物性の成形体を得ることができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物及びこれを用いた脂肪族ポリエステル樹脂成形体並びにその製造方法を提供する処にある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

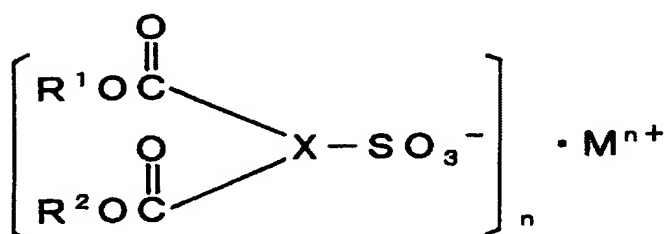
しかして本発明者らは、前記の課題を解決するべく研究した結果、結晶核剤として特定の芳香族スルホン酸塩を含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いることが正しく好適であることを見出した。

【0006】

すなわち本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物において、結晶核剤として少なくとも下記の化1で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成ることを特徴とする脂肪族ポリエステル樹脂組成物に係る。

【0007】

【化1】



【0008】

化1において

X: ベンゼンから3個の水素原子を除いた残基

R¹, R²: 炭素数1~6の炭化水素基

M: アルカリ金属原子又はアルカリ土類金属原子

n: 1又は2であって、Mがアルカリ金属原子の場合はn=1、Mがアルカリ土類金属原子の場合はn=2

【0009】

また本発明は、前記の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融成形して得られる脂肪族ポリエステル樹脂成形体に係る。

【0010】

更に本発明は、前記の本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法に係る。

【0011】

先ず、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂組成物（以下単に本発明の組成物という）について説明する。本発明の組成物は、脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤として含有する脂肪族ポリエステル樹脂組成物であって、結晶核剤として少なくとも化1で示される芳香族スルホン酸を含有して成るものである。化1で示される芳香族スルホン酸金属塩には、1) スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、2) スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、3) スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩、4) スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、5) スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、6) スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩、7) 以上の1)~6)の任意の混合物が含まれる。

【0012】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、化1中のXはベンゼンから3個の水素原子を除いた残基である。また化1中のR¹, R²は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アリル基、シクロヘキセニル基等の炭素数1~6の炭化水素基であるが、なかでも炭素数1~3の脂肪族炭化水素基が好ましい。

【0013】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、化1中のMは、1) リチウム原子、

ナトリウム原子、カリウム原子、ルビジウム原子、セシウム原子等のアルカリ金属原子、
2) ベリリウム原子、マグネシウム原子、カルシウム原子、ストロンチウム原子、バリウム原子等のアルカリ土類金属原子であるが、なかでもアルカリ土類金属原子が好ましく、カルシウム原子とバリウム原子がより好ましく、バリウム原子が特に好ましい。

【0014】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1) 4-スルホフタル酸ジメチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジエチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-イソブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ヘキシル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=リチウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル=リチウム等のスルホフタル酸ジアルキルのリチウム塩、2) 4-スルホフタル酸ジメチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジエチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-イソブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ヘキシル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル=ナトリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのナトリウム塩等のスルホフタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3) 4-スルホフタル酸ジメチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジエチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-イソブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ヘキシル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=カリウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル=カリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4) 4-スルホフタル酸ジメチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジエチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-n-プロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジイソプロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-イソブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-t-ブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルプロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-n-ペンチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3-メチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2-メチルペンチル=セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3-

メチルペンチル＝セシウム、4-スルホフタル酸ジ-4-メチルペンチル＝セシウム、4-スルホフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル＝セシウム、4-スルホフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル＝セシウム、4-スルホフタル酸ジシクロヘキシル＝セシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

【0015】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホイソフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1) 5-スルホイソフタル酸ジメチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル＝リチウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル＝リチウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのリチウム塩、2) 5-スルホイソフタル酸ジメチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル＝ナトリウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル＝ナトリウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3) 5-スルホイソフタル酸ジメチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル＝カリウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル＝カリウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4) 5-スルホイソフタル酸ジメチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジエチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-プロピル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジイソプロピル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ブチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジイソブチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-t-ブチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルプロピル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-n-ペンチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルブチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルブチル＝セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル＝セシ

ウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-4-メチルペンチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=セシウム、5-スルホイソフタル酸ジシクロヘキシル=セシウム等のスルホイソフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

【0016】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホテレフタル酸ジアルキルのアルカリ金属塩の具体例としては、1) スルホテレフタル酸ジメチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジエチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-イソブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=リチウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル=リチウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのリチウム塩、2) スルホテレフタル酸ジメチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジエチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-イソブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=ナトリウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル=ナトリウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのナトリウム塩、3) スルホテレフタル酸ジメチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジエチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=カリウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-イソブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ヘキシルプロピル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル=カリウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル=カリウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのカリウム塩、4) スルホテレフタル酸ジメチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジエチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジイソプロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-イソブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル=セシウム、スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペン

チル＝セシウム、スルホテレフタル酸ジ－3－メチルペンチル＝セシウム、スルホテレフタル酸ジ－4－メチルペンチル＝セシウム、スルホテレフタル酸ジ－3, 3－ジメチルブチル＝セシウム、スルホテレフタル酸ジ－2, 3－ジメチルブチル＝セシウム、スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル＝セシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのセシウム塩等が挙げられる。

【0017】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホフタル酸ジアルキルのアルカリ土類金属塩の具体例としては、1) ビス(4－スルホフタル酸ジメチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジエチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－プロピル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジイソプロピル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－イソブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－t－ブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルプロピル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ペンチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3－メチルブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 2－ジメチルプロピル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－4－メチルペンチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3, 3－ジメチルブチル)＝マグネシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 3－ジメチルブチル)＝マグネシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのマグネシウム塩、2) ビス(4－スルホフタル酸ジメチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジエチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－プロピル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジイソプロピル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－イソブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－t－ブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルプロピル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ペンチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3－メチルブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 2－ジメチルプロピル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3－メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－4－メチルペンチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3, 3－ジメチルブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 3－ジメチルブチル)＝カルシウム、ビス(4－スルホフタル酸ジシクロヘキシル)＝カルシウム等のスルホフタル酸ジアルキルのカルシウム塩、3) ビス(4－スルホフタル酸ジメチル)＝バリウム、4－スルホフタル酸ジエチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－プロピル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジイソプロピル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－イソブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－t－ブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルプロピル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－n－ペンチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3－メチルブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 2－ジメチルプロピル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2－メチルペンチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3－メチルペンチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－4－メチルペンチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－3, 3－ジメチルブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジ－2, 3－ジメチルブチル)＝バリウム、ビス(4－スルホフタル酸ジシクロヘキシル)＝バリウム等のスルホフタル酸ジアルキルのバリウム塩等のスルホフタル酸ジアルキルのバリウム塩等が挙げられる。

【0018】

化1で示される芳香族スルホン酸金属塩において、スルホイソフタル酸ジアルキルのア

【0019】

出証特 2 0 0 6 - 3 0 3 6 2 0 2

ル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル) = マグネシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル) = マグネシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのマグネシウム塩類、2) ビス(スルホテレフタル酸ジメチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジエチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソプロピル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル) = カルシウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル) = カルシウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのカルシウム塩、3) ビス(スルホテレフタル酸ジメチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジエチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-プロピル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソプロピル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジイソブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-t-ブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルプロピル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-n-ペンチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 2-ジメチルプロピル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2-メチルペンチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3-メチルペンチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-4-メチルペンチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-3, 3-ジメチルブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジ-2, 3-ジメチルブチル) = バリウム、ビス(スルホテレフタル酸ジシクロヘキシル) = バリウム等のスルホテレフタル酸ジアルキルのバリウム塩等が挙げられる。

【0020】

以上説明した化1で示される芳香族スルホン酸金属塩それ自体は、公知の方法で合成できる。これには例えば、特公昭34-10497号公報記載の方法が挙げられる。

【0021】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、主原料として分子中にエステル結合成性の官能基を2個以上有する脂肪族化合物(以下単に脂肪族エステル形成性化合物という)を用いたものであるが、全構成単位中に、脂肪族エステル形成性化合物から形成された構成単位を、60モル%以上有するものが好ましく、80モル%以上有するものがより好ましく、90モル%以上有するものが特に好ましい。かかる脂肪族ポリエステル樹脂は、1) 脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応、2) 環状ラク톤の開環重合反応、3) 脂肪族二塩基酸及び/又は脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物と脂肪族ジオールとの重縮合反応等により得ることができる。

【0022】

前記の脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、

グリコール酸、乳酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ吉草酸等の炭素数2~6の脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。かかる脂肪族ヒドロキシカルボン酸の重縮合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(4-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(4-ヒドロキシ吉草酸)等が挙げられる。

【0023】

前記の環状ラクトンとしては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、 ϵ -プロピオラクトン、 δ -ブチロラクトン、 β -ブチロラクトン、 γ -ブチロラクトン、ピバロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等の炭素数3~6の環状ラクトンが好ましい。かかる環状ラクトンの開環重合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリ(ϵ -プロピオラクトン)、ポリ(δ -ブチロラクトン)、ポリ(β -ブチロラクトン)、ポリ(γ -ブチロラクトン)、ポリ(ピバロラクトン)、ポリ(δ -バレロラクトン)、ポリ(ϵ -カプロラクトン)等が挙げられる。

【0024】

前記の脂肪族二塩基酸としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、 α 、 ω -ドデカンジカルボン酸、ドデセニルコハク酸、オクタデセニルジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸等の炭素数4~22の脂肪族ジカルボン酸が好ましい。また前記の脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物としては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、コハク酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、アゼライン酸ジメチル、セバシン酸ジメチル等の炭素数4~22の脂肪族ジカルボン酸のエステル形成性化合物が好ましい。更に前記の脂肪族ジオールとしては、それ自体は公知の各種が挙げられるが、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、シクロヘキサジメタノール等の炭素数2~8の脂肪族ジオールが好ましい。かかる脂肪族二塩基酸及び/又は脂肪族二塩基酸のエステル形成性化合物と脂肪族ジオールとの重縮合反応により得られる脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリエチレンアジペート、ポリブチレンアジペート、ポリヘキサメチレンアジペート、ポリエチレンオキサレート、ポリブチレンオキサレート、ポリヘキサメチレンオキサレート、ポリエチレンセバケート、ポリブチレンセバケート等が挙げられる。

【0025】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、主原料として以上説明したような脂肪族エステル形成性化合物を用いたものであるが、副原料として芳香族エステル形成性化合物を用いたものとすることもできる。かかる芳香族エステル形成性化合物としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、ビス(オルソ、メタ、パラ)ヒドロキシメチルベンゼン、ビスフェノールAやビスフェノールFのようなビスフェノール類の炭素数2~4のアルキレンオキシド付加物等の芳香族ジオール、4-ヒドロキシ安息香酸の炭素数2~4のアルキレンオキシド付加物等のヒドロキシカルボン酸類が挙げられる。

【0026】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、その重量平均分子量(ゲルパーミエーションクロマトグラフ分析によるポリスチレン換算値、以下同じ)を、100000以上としたものが好ましく、120000以上としたものがより好ましく、150000~400000としたものが特に好ましい。脂肪族ポリエステル樹脂の重量平均分子量が100000未満では得られる成形体の強度や弾性率等の機械特性が不十分となり易く、重量平均分子量が高くなるほどこのような機械的特性が向上する傾向を示す。また脂肪族ポリエステル樹脂の重量平均分子量が400000以下であると、成形に都合の良い流動性を示す。

【0027】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂は、これに含まれる残存モノマーを5

000ppm以下としたものが好ましく、2000ppm以下としたものがより好ましく、1000ppm以下としたものが更に好ましく、500ppm以下としたものが特に好ましい。脂肪族ポリエステル樹脂中の残存モノマー量が500ppmを超えると、残存モノマーが加水分解の触媒として機能するため、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、イソシアネート系化合物等の既知の加水分解抑制剤を添加してもその効果が十分に発揮されず、耐湿熱老化性及び耐熱性が不十分となり易い。また脂肪族ポリエステル樹脂中の残存モノマーが低くなるほど耐湿熱老化性及び耐熱性が向上する傾向を示す。

【0028】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂には、その原料として1種類の脂肪族エステル形成性化合物を用いて得られる単独重合体、少なくとも1種類の脂肪族エステル形成性化合物と他の化合物とを用いて得られる共重合体、かかる単独重合体や共重合体の混合物が含まれる。この場合、共重合体の配列様式は、ランダム共重合体、交互共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体のいずれであってもよい。

【0029】

以上、本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂について説明したが、その結晶化を著しく向上する上で好適な脂肪族ポリエステル樹脂としては、1) 乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を全構成単位中に90モル%以上、好ましくは95モル%以上有するポリ乳酸樹脂、2) 乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を10モル%以上90モル%未満有するポリ乳酸系樹脂が挙げられるが、なかでもポリ乳酸樹脂が挙げられる。

【0030】

かかるポリ乳酸樹脂は、L-乳酸から形成された構成単位／D-乳酸から形成された構成単位＝100／0～0／100（モル比）の割合で有するものであるが、高い融点のポリ乳酸樹脂を得る点からは、L-乳酸から形成された構成単位又はD-乳酸から形成された構成単位のいずれか一方の構成単位を全構成単位中に96モル%以上有するものが好ましく、98モル%以上有するものがより好ましい。

【0031】

ポリ乳酸樹脂それ自体は、公知の方法で合成できる。これには例えば、特開平7-33861号公報、特開昭59-96123号公報、高分子討論会予稿集第44巻の3198-3199頁に記載されているような、1) 乳酸を直接脱水縮合反応する方法、2) 乳酸のラクチドを開環重合する方法等が挙げられる。前記1)の方法では、L-乳酸、D-乳酸、DL-乳酸又はこれらの混合物のいずれの乳酸を用いてもよい。前記2)の方法では、L-ラクチド、D-ラクチド、DL-ラクチド、メソ-ラクチド又はこれら混合物のいずれのラクチドを用いてもよい。原料のラクチドの合成、精製及び重合方法にも、公知の方法を適用できる。これには例えば、米国特許4057537号明細書、公開欧州特許出願第261572号明細書、Polymer Bulletin, 14, 491-495 (1985)、Macromol. Chem., 187, 1611-1628 (1986)等に記載されている方法が挙げられる。

【0032】

また前記のポリ乳酸系樹脂としては、乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位を全構成単位中に25モル%以上75モル%未満有するものが好ましく、なかでも乳酸及び／又は乳酸のラクチドから形成された構成単位／それ以外の構成単位＝10／90～90／10（重量比）の割合で有し、且つガラス転移温度が60℃以下のものがより好ましい。かかるポリ乳酸系樹脂は、特開2001-335623号公報に耐衝撃改良剤として記載されており、またPlamate PD150（大日本インキ化学工業社製の商品名）、Plamate PD350（大日本インキ化学工業社製の商品名）として市販されている。

【0033】

本発明の組成物において、脂肪族ポリエステル樹脂として以上説明したポリ乳酸樹脂とポリ乳酸系樹脂とを混合してを用いる場合、混合物中におけるポリ乳酸系樹脂の割合は、

5～50重量%とするのが好ましく、10～40重量%とするのがより好ましい。ポリ乳酸系樹脂の割合が5重量%未満になると、耐衝撃性改良効果が低くなる傾向を示し、また50重量%を超えると耐熱性向上効果が低くなる傾向を示す。

【0034】

本発明の組成物に用いる脂肪族ポリエステル樹脂の好適例として、ポリ乳酸樹脂及びポリ乳酸樹脂について以上説明したが、これらについても、重量平均分子量及び残存モノマーは、脂肪族ポリエステル樹脂について前記したことと同様である。

【0035】

本発明の組成物において、脂肪族ポリエステル樹脂の含有割合は、60重量%以上とするのが好ましく、80重量%以上とするのがより好ましい。また結晶核剤としての化1で示される芳香族スルホン酸塩の含有割合は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部当たり、0.0001～10重量部とするのが好ましく、0.01～5重量部とするのがより好ましく、0.1～3重量部とするのが特に好ましい。いずれも、脂肪族ポリエステル樹脂に結晶核剤として化1で示される芳香族スルホン酸塩を添加する効果を充分に発揮させるためである。

【0036】

脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを含有し、且つ結晶核剤として少なくとも化1で示される芳香族スルホン酸塩を含有して成る本発明の組成物には、以上説明したように各種が含まれるが、なかでも本発明の組成物としては、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が100～150であり、且つ結晶化熱量が20 J/g以上であるものが好ましい。かかる本発明の組成物を用いると、成形を円滑に行なうことができ、また優れた物性の成形体を得ることができる。

【0037】

本発明の組成物は、結晶核剤として、化1で示される芳香族スルホン酸塩と共に、前記した公知の有機系結晶核剤及び／又は無機系結晶核剤を含有することもできる。かかる有機系結晶核剤のなかでも脂肪族アミドや芳香族アミドが好ましく、その含有量は化1で示される芳香族スルホン酸塩の含有量と同等か又はそれ以下とするのが好ましい。また無機系結晶核剤のなかでもタルクが好ましく、その含有割合は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部当たり、1～20重量部とするのが好ましい。

【0038】

本発明の組成物は、合目的的に他の添加剤を含有することもできる。かかる他の添加剤としては、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、顔料、着色剤、各種フィラー、帯電防止剤、離型剤、香料、滑剤、難燃剤、発泡剤、充填剤、抗菌・抗カビ剤等が挙げられる。

【0039】

以上説明した本発明の組成物は、公知の方法で調製できる。これに例えば、1) 粉末又はペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とを要すれば他の添加剤とを同時にドライブレンドした後、混練する方法、2) 粉末又はペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂と結晶核剤とをプリブレンドし、更に要すれば他の添加剤をドライブレンドした後、混練する方法等が挙げられる。かかるドライブレンドの装置としては、ミルロール、バンバリーミキサー、スーパーミキサー等が挙げられる。また混練機としては、単軸又は二軸押出機等が挙げられる。混練機の混練温度は、通常120～220℃程度とする。脂肪族ポリエステルの重合段階で、結晶核剤や要すれば他の添加剤を加えることもでき、また結晶核剤や要すれば他の添加剤を高濃度で含有するマスターバッチを作製しておき、これを脂肪族ポリエステル樹脂に加えることもできる。

【0040】

次に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂成形体（以下単に本発明の成形体という）について説明する。本発明の成形体は、以上説明した本発明の組成物を熔融成形して得られるものである。なかでも示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が30%以上のものが好ましく、40%以上のものがより好ましく、50%以上のものが特に好ましい。また示

差走査熱量測定法による相対結晶化度が80%以上のものが好ましく、90%以上のものがより好ましい。絶対結晶化度及び相対結晶化度が上記下限未満では、水の進入や拡散による加水分解を十分に防止し難く、湿熱条件下や熱処理時における劣化を十分に抑制し難い傾向を示す。

【0041】

最後に、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法（以下、単に本発明の製造方法という）について説明する。本発明の製造方法は、以上説明した本発明の組成物を熔融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する方法である。なかでも、本発明の組成物を熔融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下であって結晶化終了温度以上且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填し、結晶化させながら成形する方法が好ましい。通常、本発明の組成物は、170～220℃で熔融させる。また熔融した本発明の組成物を成形機の金型に圧入しつつ充填し、結晶化させて離型するまでの時間すなわち成形時間は、実用上120秒以内が好ましく、60秒以内がより好ましい。成形機の金型の温度を前記の温度範囲とするために必要な本発明の組成物の結晶化開始温度、ガラス転移温度、結晶化終了温度は、予め示差走査熱量測定法により求めることができる。成形機の金型を前記の温度範囲に設定しておけば、熔融した本発明の組成物を容易に結晶化させることができ、また寸法精度のよい成形体を得ることができる。

【0042】

本発明の製造方法で得られた成形体はこれを更に熱処理することもできる。その熱処理温度は、前記の結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲とするのが好ましく、更に結晶化終了温度以上の温度範囲とするのがより好ましい。また熱処理時間は5～2000秒とするのが好ましい。かかる熱処理により、成形条件によって結晶化度に及ぶ影響を緩和でき、成形体の品質を安定化できる。熱処理時の加熱手段としては、電気式ヒーター、高周波加熱等いずれの方法を用いてもよい。

【0043】

本発明の製造方法には、射出成形に限らず、一般のプラスチックと同様の押出成形、ブロー成形、真空成形、圧縮成形等の成形を適用できる。

【0044】

本発明の製造方法により得られる成形体は、バンパー、ラジエターグリル、サイドモール、ガーニッシュ、ホイールカバー、エアロパーツ、インストルメントパネル、ドアトリム、シートファブリック、ドアハンドル、フロアマット等の自動車用部品、家電製品のハウジング、製品包装用フィルム、防水シート、各種容器、ボトル等として有用である。

【発明の効果】

【0045】

本発明の組成物を用いると、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、例えば成形サイクルで、離型時に変形を起こすことなく、優れた物性の成形体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

本発明の組成物の実施形態としては、下記の1)～7)が挙げられる。

1) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを0.1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が130.0℃且つ結晶化熱量が43.8 J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0047】

2) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウムを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が133.9℃且つ結晶化熱量が43.1 J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0048】

3) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチ

ル＝バリウムを2重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が133.9℃且つ結晶化熱量が43.1J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0049】

4) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル＝バリウムを1重量部及びエチレンビス-12-ヒドロキシステアリン酸アミドを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が129.6℃且つ結晶化熱量が42.8J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0050】

5) ポリ乳酸樹脂100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル＝バリウムを1重量部、酸化防止剤を0.1重量部、加水分解抑制剤を1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が127.0℃且つ結晶化熱量が35.8J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0051】

6) ポリ乳酸樹脂／ポリ乳酸系樹脂＝85／15（重量比）の混合物100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル＝バリウムを1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が127.1℃且つ結晶化熱量が36.7J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0052】

7) ポリ乳酸樹脂／ポリ乳酸系樹脂＝85／15（重量比）の混合物100重量部当たり、結晶核剤として5-スルホイソフタル酸ジメチル＝バリウムを1重量部及びタルクを11重量部、酸化防止剤を0.1重量部、加水分解抑制剤を1重量部の割合で含有して成る、示差走査熱量測定法による結晶化ピーク温度が122.1℃且つ結晶化熱量が31.6J/gの脂肪族ポリエステル樹脂組成物。

【0053】

本発明の成形体の実施形態としては下記の8)が挙げられる。

8) 前記1)～7)のうちでいずれかの脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融成形して得られる、示差走査熱量測定法による絶対結晶化度が40%以上且つ相対結晶化度が80%以上の脂肪族ポリエステル樹脂成形体。

【0054】

本発明の製造方法の実施形態としては下記の9)が挙げられる。

9) 前記1)～7)のうちでいずれかの脂肪族ポリエステル樹脂組成物を熔融し、示差走査熱量測定法による結晶化開始温度以下且つガラス転移温度以上の温度範囲に設定された金型に充填して、結晶化させながら成形する脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法。

【0055】

以下、本発明の構成及び効果をより具体的にするため、実施例等を挙げるが、本発明がこれらの実施例に限定されるというものではない。尚、以下の実施例及び比較例において、部は重量部を、また%は重量%を意味する。

【実施例】

【0056】

試験区分1（脂肪族ポリエステル樹脂組成物の調製）

・実施例1（脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-1の調製）

ポリ乳酸樹脂（トヨタ自動車製の商品名#5400：重量平均分子量160000）100部及びスルホイソフタル酸ジメチル＝バリウム0.05部を、ブレンダーを用いてドライブレンドして混合材料を得た。この混合材料をホッパーに投入し、210℃に設定された二軸混練押出機にて窒素雰囲気下、平均滞留時間4分間として熔融混合し、口金よりストランド状に押出し、水で急冷してストランドを得た。このストランドをストランドカッターで切断して、ペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物（P-1）を調製した。

【0057】

・実施例2～12及び比較例1～5（脂肪族ポリエステル樹脂組成物P-2～P-12

及び R-1 ~ R-5 の調製)

脂肪族ポリエステル樹脂組成物 P-1 の調製と同様にして、脂肪族ポリエステル樹脂組成物 P-2 ~ P-12 及び R-1 ~ R-5 を調製した。内容を表 1 にまとめて示した。

【0058】

【表 1】

区 分	脂肪族ポリエステル樹脂組成物												
	種類	脂肪族ポリエステル樹脂		結 晶 核 剤				その他					
				化1で示される芳香族スルホン酸塩		その他の結晶核剤							
				種類	使用量 (部)	種類	使用量 (部)			種類	使用量 (部)		
実施例	1	P-1	L-1	100	C-1	0.1							
	2	P-2	L-1	100	C-1	1							
	3	P-3	L-1	100	C-1	2							
	4	P-4	L-2	100	C-2	1							
	5	P-5	L-1	100	C-1	1							
					C-2	1							
	6	P-6	L-1	100	C-1	0.05							
	7	P-7	L-1	100	C-1	5							
	8	P-8	L-1	100	C-1	1	D-1	1					
	9	P-9	L-1	100	C-1	1	D-3	1					
	10	P-10	L-2	100	C-1	1			D-4	0.1			
									D-5	1			
11	P-11	L-2	85	C-1	1								
		L-3	15										
		12	P-12			L-2	85	C-1	1	D-3	11	D-4	0.1
						L-3	15						
比較例	1	R-1	L-1	100			D-1	1					
	2	R-2	L-1	100			D-2	1					
	3	R-3	L-1	100			D-3	10					
	4	R-4	L-2	85			D-1	1					
			L-3	15									
	5	R-5	L-2	85			D-1	1	D-4	0.1			
			L-3	15			D-3	10	D-5	1			

【0059】

表 1 において、

L-1: ポリ乳酸樹脂 (トヨタ自動車社製の商品名 #5400、重量平均分子量 160000、残存モノマー量 3300 ppm)

L-2: ポリ乳酸樹脂 (トヨタ自動車社製の商品名 #5000、重量平均分子量 200000、残存モノマー量 2300 ppm)

L-3: ポリ乳酸系樹脂 (大日本インキ化学工業社製の商品名 Plamate PD150、重量平均分子量 165000)

C-1: 化 1 で示される結晶核剤 (竹本油脂社製の商品名 TLA-114: 5-スルホイソフタル酸ジメチル=バリウム)

C-2: 化 1 で示される結晶核剤 (竹本油脂社製の商品名 TLA-115: 5-スルホイソフタル酸ジメチル=カルシウム)

D-1: アミド系結晶核剤 (日本化成社製の商品名 スリパックス H: エチレンビス-1,2-ヒドロキシステアリン酸アミド)

D-2: スルホン酸系結晶核剤 (竹本油脂社製の商品名 デリオン HS: 5-スルホイソフタル酸ナトリウム)

D-3: タルク系結晶核剤 (日本タルク社製の商品名 Micro Ace P-6、平均粒子径 $4\mu\text{m}$)

D-4: 酸化防止剤 (チバスペシャリティーケミカル社製の商品名 IRGANOX 1076)

D-5: 加水分解抑制剤 (日清紡社製の商品名カルボジライト HMV-8CA)

【0060】

試験区分2 (脂肪族ポリエステル樹脂組成物の評価)

試験区分1で調製したペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を 100°C で2時間除湿乾燥し、絶乾状態にした後、試料を採取して、下記の示差走査熱量計の条件によりガラス転移温度、結晶化開始温度、結晶化ピーク温度、結晶化熱量を求めた。結果を表2にまとめて示した。

・示差走査熱量計の条件

示差走査熱量計 (パーキンエルマー社製の Diamond DSC) を用いて、試料 10mg をアルミニウムセルに充填し、 $50^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で室温から 210°C まで昇温後、5分間保持した後、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で測定した。

【0061】

【表2】

区 分	脂肪族ポリエステル樹脂組成物の種類	評 価			
		ガラス転移温度 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化開始温度 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化ピーク温度 ($^{\circ}\text{C}$)	結晶化熱量 (J/g)
実施例 1	P-1	61.5	137.4	130.0	43.8
	2	63.4	138.9	132.2	42.6
	3	61.2	139.8	133.9	43.1
	4	63.2	126.7	120.5	38.7
	5	61.4	132.0	126.9	41.0
	6	64.2	133.0	126.5	45.2
	7	61.1	140.5	135.7	41.1
	8	61.6	136.9	129.6	42.8
	9	60.3	136.3	129.6	42.7
	10	60.7	135.1	127.0	35.8
	11	62.0	134.1	127.1	36.7
	12	60.5	130.2	122.1	31.6
比較例 1	R-1	62.2	119.4	112.3	38.9
	2	59.8	*1	*1	*1
	3	61.5	116.5	107.1	31.7
	4	60.5	116.0	107.2	27.0
	5	61.0	115.7	106.4	25.2

【0062】

表2において、

*1: 今回の示差走査熱量計の条件では、数値が測定できなかった。

【0063】

試験区分3 (脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造及び評価)

・実施例13~35及び比較例6~18

試験区分1で調製したペレット状の脂肪族ポリエステル樹脂組成物を 100°C で2時間除湿乾燥し、絶乾状態にした後、表3に記載の成形条件にて射出成形し、ISO物性評価用試験片を得た。成形後、試験片を金型から離型するときの状態を離型変形として下記の基準で評価した。また得られた試験片を用いて、曲げ試験、荷重たわみ温度及び結晶化度をそれぞれ下記の条件で測定した。結果を表3にまとめて示した。

【0064】

・離型変形

成形後、試験片を金型から離型するときの試料片の金型への付着の状態及び試験片の変形の状態を目視により下記の基準で評価した。

◎：金型付着がなく、変形もない

○：金型へやや貼りつき気味であるが、変形はない

△：金型へ貼りつき気味であって、明らかに変形がある

×：金型へ貼りつき離型が困難で、大きな変形がある

【0065】

・曲げ試験

ISO 178 に準拠して測定した。

【0066】

・荷重たわみ温度

ISO 75-2 B 法フラットワイズ法における荷重たわみ温度の試験方法に準拠して測定した。荷重たわみ温度は、加熱浴槽中の試験片に 0.45 MPa の曲げ応力を加えながら、一定速度で伝熱媒体を昇温させ、試験片が規定のたわみ量に達した時の伝熱媒体の温度である。

【0067】

・結晶化度（絶対結晶化度及び相対結晶化度）

試験片から約 10 mg の試料を採取してアルミニウムセルに入れ、示差走査熱量計（パーキンエルマー社製の商品名 Diamond DSC）を用いてヘリウムガス雰囲気下で下記の熱量測定条件で結晶融解のピーク温度（ T_m ℃）、結晶化による発熱量（ $\Delta H_c 1$ ）、結晶融解による吸熱量（ $\Delta H_m 1$ ）、結晶融解による吸熱量（ $\Delta H_m 2$ ）を測定した。以上で得られた測定値を用いて下記の数 1 により絶対結晶化度を算出し、また下記の数 2 により相対結晶化度を算出した。

・熱量測定条件

- 1) 予備測定として 30℃→250℃、昇温速度 5℃/min で結晶融解のピーク温度（ T_m ℃）を求める。得られた（ $T_m + 30$ ）℃を（T）℃とする。
- 2) 30℃→（T）℃、昇温速度 5℃/min 途中で現れる結晶化による発熱量（ $\Delta H_c 1$ ）と結晶融解による吸熱量（ $\Delta H_m 1$ ）を測定する。
- 3) （T）℃で 5 分間保持する。
- 4) （T）℃→30℃、降温速度 5℃/min で降温する。
- 5) 30℃で 5 分保持する。
- 6) 30℃→（T）℃、昇温速度 5℃/min 途中で現れる結晶融解による吸熱量（ $\Delta H_m 2$ ）を測定する。

【0068】

【数 1】

$$\text{絶対結晶化度 (\%)} = \{(\Delta H_m 1 - \Delta H_c 1) / (93 \times a / 100)\} \times 100$$

【0069】

【数 2】

$$\text{相対結晶化度} = \{(\Delta H_m 1 - \Delta H_c 1) / \Delta H_m 2\} \times 100$$

【0070】

数 1 及び数 2 において、

数 1 中の数値 93 は、公知文献で知られているポリ乳酸が 100% 結晶化した場合の結晶融解熱量（93 J/g）を意味する。数 1 中の a は、本発明の組成物における脂肪族ポリエステルの重量分率（重量%）を意味する。さらに $\Delta H_c 1$ 、 $\Delta H_m 1$ 、 $\Delta H_m 2$ は絶対値であり、それらの単位は J/g である。

尚、 $\Delta Hc1$ 、 $\Delta Hm1$ 、 $\Delta Hm2$ を求めるにあたり、融解吸熱ピークが脂肪族ポリエステル以外の成分に由来することが明らかな場合は可能な限り除外する。

【0071】

【表3】

区 分	脂肪族 ポリエステル 樹脂組 成物の 種類	成形条件		成形時 の評価	成 形 体 の 評 価				
		温度 (℃)	時間 (秒)		曲げ試験		荷重た わみ温 度 (℃)	結晶化度	
					強度 (MPa)	弾性 率 (MPa)		絶対結 晶化度 (%)	相対結 晶化度 (%)
実施例 13	P-1	110	40	◎	105.2	4358	132.5	48.9	90.5
14	P-2	110	40	◎	108.0	4447	124.9	50.7	89.7
15	P-3	110	40	◎	108.5	4420	127.8	55.3	95.7
16	P-4	110	40	◎	107.6	4350	132.9	53.2	92.2
17	P-5	110	40	◎	105.6	4450	133.0	50.5	87.0
18	P-6	110	40	◎	109.8	4470	130.2	49.0	81.0
19	P-7	110	40	◎	108.7	4521	132.1	60.3	97.8
比較例 6	R-1	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
7	R-2	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
8	R-3	110	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
実施例 20	P-11	110	60	○	92.2	3300	101.2	47.8	95.7
21	P-12	110	60	◎	89.9	4154	103.2	46.0	98.9
比較例 9	R-4	110	60	×	*2	*2	*2	*2	*2
10	R-5	110	60	×	*2	*2	*2	*2	*2
実施例 22	P-1	110	120	◎	111.8	4370	133.3	50.8	93.7
23	P-2	110	120	◎	116.7	4416	126.2	59.7	100.0
24	P-3	110	120	◎	105.8	4486	130.4	60.2	100.0
25	P-4	110	120	◎	106.5	4247	138.9	54.0	93.3
26	P-5	110	120	◎	103.0	4348	134.5	48.2	85.5
27	P-6	110	120	◎	111.8	4370	133.3	48.9	82.6
28	P-7	110	120	◎	111.4	4598	134.4	63.9	100.0
29	P-8	110	120	◎	101.7	4195	134.6	49.3	83.9
30	P-9	110	120	◎	118.6	4385	129.7	50.8	84.8
31	P-10	110	120	◎	125.4	4242	128.3	48.2	85.5
比較例 11	R-1	110	120	○	106.6	4267	113.6	41.3	80.4
12	R-2	110	120	×	*2	*2	*2	*2	*2
13	R-3	110	120	○	106.5	5283	115.0	42.1	80.9
実施例 32	P-11	110	120	◎	95.0	3450	103.8	46.5	92.5
33	P-12	110	120	◎	90.2	4231	105.5	47.3	100.0
比較例 14	R-4	110	120	○	91.2	3100	85.0	37.7	76.7
15	R-5	110	120	○	90.1	4266	99.6	38.0	75.0
実施例 34	P-2	90	40	◎	121.4	4295	100.9	43.3	84.6
35	P-6	90	40	○	116.8	4210	100.5	42.7	82.0
比較例 16	R-1	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
17	R-2	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2
18	R-3	90	40	×	*2	*2	*2	*2	*2

【0072】

表3において、

成形条件の時間：成形機の金型に脂肪族ポリエステル樹脂組成物を圧入充填してから、結晶化させて離型するまでの時間（成形サイクル）

*2：成形体に変形して測定することができなかった。

【0073】

表1～3からも明らかなように、本発明の組成物を用いると、実用上汎用樹脂並みの成形条件で、例えば成形サイクルで、離型時に変形を起こすことなく、優れた物性の成形体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

実用上汎用樹脂並みの成形条件で、例えば成形サイクルで、離型時に変形を起こすことなく、優れた物性の成形体を得ることができる脂肪族ポリエステル樹脂組成物、かかる脂肪族ポリエステル樹脂組成物を溶融成形した脂肪族ポリエステル樹脂成形体及びかかる脂肪族ポリエステル樹脂組成物を用いる脂肪族ポリエステル樹脂成形体の製造方法を提供する。

【解決手段】

脂肪族ポリエステル樹脂組成物として、脂肪族ポリエステル樹脂に、結晶核剤として末端が炭素数 1～6 の炭化水素基で封鎖された特定の芳香族スルホン酸塩を含有させたものを用いた。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 1 1 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 0 6 5 4]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 2 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県蒲郡市港町 2 番 5 号
氏 名	竹本油脂株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 1 1 3 0 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社